

# 動的核スピン偏極によるコントラスト変調中性子小角散乱による水素添加ゴム材料の架橋構造解析(産業利用,一般課題)

JSR 株式会社 菊池利充

## 1. Introduction

天然ゴムやスチレンブタジエンゴムなどの合成ゴムはそのままの生ゴムの状態ではゴムとしての性質は示さず、硫黄により架橋することで、数百%以上の大変形(伸び)が可能、変形を取り除くことですぐ元の長さに回復するなどのゴム弾性を示すことが知られている。弊社はスチレンブタジエンゴムに水素を反応させることでポリブタジエン由来の不飽和結合を部分的に飽和させた水素添加ゴムを開発し、加硫物において通常のスチレンブタジエンゴムとは大きく異なるゴム物性が発現することを見出した。一方で、ゴム物性発現のメカニズムに関して、架橋構造などのゴム構造が与える影響はまだ十分に解明されていない。

茨城大学小泉教授が J-PARC MLF BL20 で開発した動的核スピン偏極法によるコントラスト変調中性子小角散乱(DNP-SANS)は、試料中の水素の核スピンを偏極させることによりコントラスト変調を実現することが可能となり、試料中の構成成分の部分散乱関数を取り出すことができる新しい小角中性子散乱技術である。本手法では、ゴム試料に電子スピンを導入し、低温・強磁場の極限条件下でマイクロ波照射することで電子スピンの偏極状態を水素の原子核へと移行させる。核スピンを持つ水素は、中性子スピンおよび水素核スピンの偏極度を変えることで散乱長密度が変化するのでコントラスト変調中性子散乱測定が可能になる。小泉教授は本手法を硫黄架橋したスチレンブタジエンゴムに応用し、硫黄の分布に伴う散乱曲線を得ることに成功した。弊社はトライアルユース実験(2020AM0026)にて水素添加ゴム試料におけるスピンコントラスト変調測定に成功したが、負偏極側( $P_{HPN} < 0$ )での偏極度データ不足や正偏極側( $P_{HPN} > 0$ )でのデータ精度不足のため部分散乱関数を用いた定量的な解析や考察には至らなかった。

本課題では、J-PARC MLF BL20 で開発された DNP-SANS 装置にて弊社ゴム材料の長時間測定をおこない、再現性やデータ精度の確認を目的とする。

## 2. Experiment

試料についてはトライアルユース実験を再現すべく、蒸気浸透法で有機ラジカル TEMPO を導入した分子構造の異なる 2 種類のスチレンブタジエンゴム、すなわち、水素添加ゴム(sample.1)と水素未添加ゴム(sample.2)を再調製した。試料の前処理として、密閉容器に試料と TEMPO ラジカルを封入・40°C で 1 週間放置し、TEMPO を導入したゴム試料から一部を切り出し ESR でラジカル濃度を評価した。均一に分散していることを確認するため、外側と内側の 2 か所を比較した。Sample1 のラジカル濃度は外側が 40.3mM、内側が 33.7mM、Sample2 は、外側が 63.7mM、内側が 53.9mM であり、TEMPO ラジカルを十分導入できていることが確認された。試料本体はアルミ蒸着袋に封入し、-80°C の冷凍庫で測定当日まで保管した。

DNP-SANS 測定は J-PARC MLF BL20 で行った。BL20 の DNP 装置では、1.2K~4.2K の極低温で超電導マグネットを用い 6.7T の強磁場を掛け、188GHz のマイクロ波を照射することでゴム試料の水素核スピンを偏極する。水素核スピンの偏極度  $P_H$  は、マイクロ波の電圧で制御する。この時水素の散乱長密度は、 $P_{HPN}$  に比例して変化する。 $P_N$  は中性子の偏極度で-93%である。今回の実験では、マイクロ波を照射しない無偏極( $P_{HPN} = 0$ )、偏極度データ拡充として各 1~2 時間露光にて負偏極( $P_{HPN} < 0$ )を 3 水準、及びデータ精度向上として 3~4 時間の長時間露光にて正偏極( $P_{HPN} > 0$ )を 3 水準、計 7 水準の偏極パターンをあらかじめプログラム上で設定したうえで自動運転にて行った。

### 3. Results

図1に Sample1、図2に Sample2、図3に Sample1(トライアルユース)、図4に Sample2(トライアルユース)の各 SANS プロファイルを示す。Sample1、Sample2 とも水素核スピンの偏極度が変化することで異なる散乱プロファイルを示していることから、スピンコントラスト変調測定が成功していることが分かる。また、小角域での特徴的な散乱プロファイル立ち上がりが高偏極度の Sample1 でのみ確認されていることから、トライアルユース結果をよく再現していることが分かる。さらに、小角域での正偏極の散乱プロファイルにおいて長時間測定の効果でノイズが大幅に改善されており、また、今回新たに偏極度を変更した負偏極プロファイルにおけるノイズが小さいと分かる。これらの結果から、実験時間とデータ精度のバランス面において、今回の偏極パターンや自動運転の有効性が確認できたと言える。

小泉教授によると、スチレンブタジエンゴムの小角散乱は、スチレンとブタジエンが作るメゾスケール構造、スチレンとブタジエンの濃度揺らぎ、非干渉性散乱、及び硫黄架橋の4成分からなる部分散乱関数の足し合わせと解釈することができ、特異値解析法を用いることにより各構造要因による部分散乱関数を求めることができる。今回幅広い偏極度での良好な散乱プロファイルが得られたことから、同手法を用いた解析により部分散乱関数を求めることが可能であり、水素添加ゴムの特徴的な散乱プロファイルがどの構造要因に帰属するかの情報が得られ、ゴム構造の描写に繋がると期待できる。

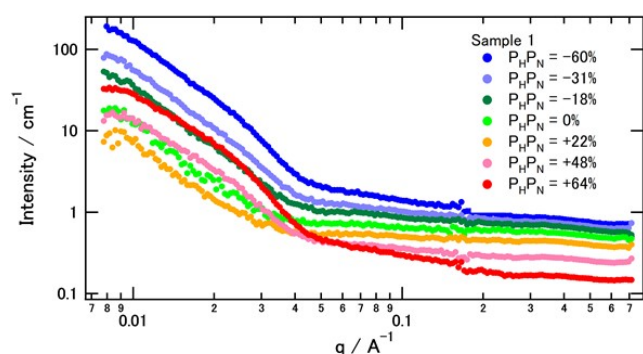


図1. Sample1の SANS プロファイル

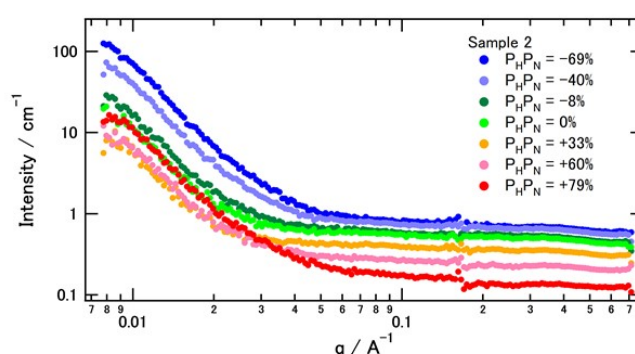


図2. Sample2の SANS プロファイル

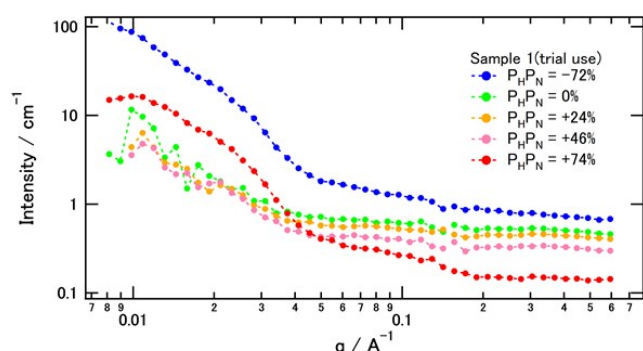


図3. Sample1 (trial use) の SANS プロファイル

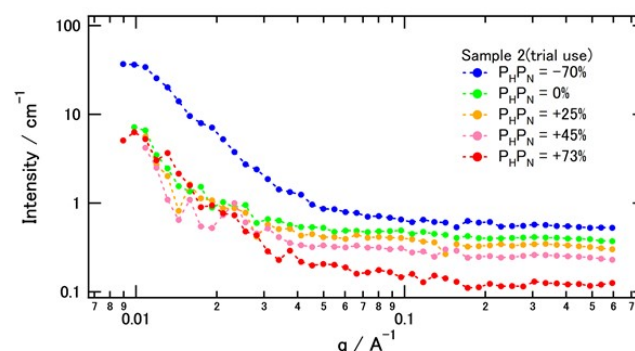


図4. Sample2 (trial use) の SANS プロファイル

### 4. Conclusion

本課題では、DNP-SANS の弊社合成ゴム試料における再現性とデータ精度の確認を目的とした。水素添加と水素未添加の両合成ゴム試料にて、トライアルユース実験の結果をよく再現した。正偏極側での積算回数増加によりデータ精度は向上し、負偏極側での偏極度変更について十分な精度が得られた。引き続き、各構成成分の部分散乱関数の解析を進めるとともに、架橋構造やゴムの詳細構造の描像考察を進める。